

# DIE UMSETZUNG VON DIAZOVERBINDUNGEN MIT AZOVERBINDUNGEN—VII<sup>1</sup>

## DIE STRUKTUR DER BEI DER UMSETZUNG VON DIAZOVERBINDUNGEN MIT AZODIBENZOYL ODER AZODIACETYL ENTSTEHENDEN PRODUKTE

E. FAHR, K. DÖPERT,<sup>2</sup> K. KÖNIGSDORFER<sup>3</sup> und F. SCHECKENBACH<sup>4</sup>

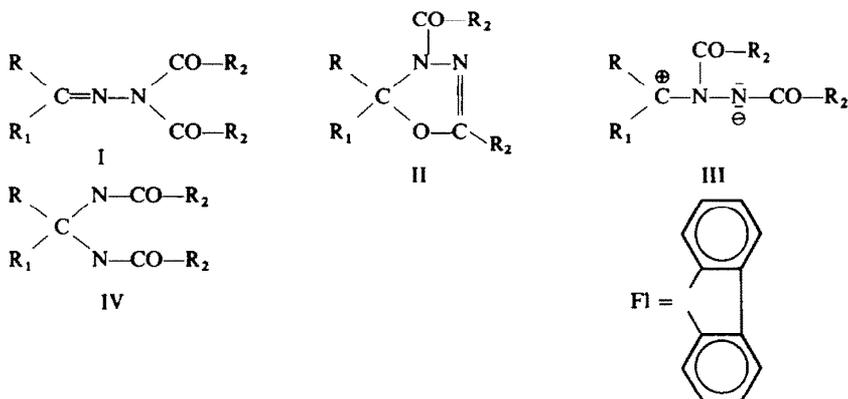
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

(Received in Germany 5 May 1967; accepted for publication 8 June 1967)

**Zusammenfassung**—Bei der Umsetzung von Diazofluoren mit Azodibenzoyl entsteht das Fluorenon-dibenzoyl-hydrason Ia, das mit Diphenylketen das Azetidinon IX bildet. Ia entsteht weiter bei der Umsetzung des Alkali-Salzes und der Ag-Verbindung des Fluorenonmonobenzoyl-hydrasons Va oder von Fluorenon-hydrason mit Benzoylchlorid. Mit Azodiacetyl bildet Diazofluoren in ätherischer Lösung das Oxadiazolin IIb, das sich beim Schmelzen zum Fluorenon-diacetyl-hydrason Ib umlagert. Das Diacetyl-hydrason Ib isomerisiert sich in Lösung bei Raumtemperatur z.T. zum Oxadiazolin IIb. Die Umsetzung von Diphenyldiazomethan mit Azodibenzoyl führt zum Benzophenon-dibenzoyl-hydrason Ic, die von Diazomethan oder Diazoessigsäureester mit Azodibenzoyl zu den Oxadiazolinen II d bzw. IIe, f.

**Abstract**—The reaction of diazofluorene with azodibenzoyl yields fluorene-dibenzoyl-hydrazone (Ia) which by reaction with diphenylketene leads to the azetidinone IX. Compound Ia is also formed when the alkali- or Ag-salt of fluorene-monobenzoyl-hydrazone Va or fluorene-hydrazone is reacted with benzoyl chloride. With azodiacetyl, diazofluorene forms the oxadiazoline IIb, which on melting rearranges to fluorene-diacetyl-hydrazone (Ib). The diacetyl-hydrazone (Ib) isomerizes in solution at room temperature partially to oxadiazoline (IIb). The reaction of diphenyldiazomethane with azodibenzoyl leads to benzophenone-dibenzoyl-hydrazone (Ic) the reaction of diazomethane or esters of diazoacetic acid with azodibenzoyl yields oxadiazoline II d and IIe, f respectively.

DIE Umsetzung von Diazoverbindungen mit  $\alpha,\alpha'$ -Dicarbonyl-azo-Verbindungen verläuft recht verschiedenartig.<sup>5</sup> Sie führt in vielen Fällen, besonders wenn sie bei



- a: R/R<sub>1</sub> = Fl, R<sub>2</sub> = Ph  
 b: R/R<sub>1</sub> = Fl, R<sub>2</sub> = Me  
 c: R = R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = Ph  
 d: R = R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = Ph  
 e: R = H, R<sub>1</sub> = EtOOC, R<sub>2</sub> = Ph  
 f: R = H, R<sub>1</sub> = MeOOC, R<sub>2</sub> = Ph

- g: R = R<sub>1</sub> = Ph, R<sub>2</sub> = OR<sub>4</sub>  
 h: R/R<sub>1</sub> = Fl, R<sub>2</sub> = OR<sub>4</sub>  
 i: R = H, R<sub>1</sub> = R<sub>3</sub>-CO, R<sub>2</sub> = OR<sub>4</sub>  
 k: R = H, R<sub>1</sub> = R<sub>4</sub>-CO, R<sub>2</sub> = Ph  
 l: R = H, R<sub>1</sub> = COOR<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = OR<sub>4</sub>

TABELLE 1. ÜBERSICHT ÜBER DIE STRUKTUR DER BEI DER UMSETZUNG VON DIAZOVERBINDUNGEN MIT  $\alpha,\alpha'$ -DICARBONYL-AZO-VERBINDUNGEN ENTSTEHENDEN PRODUKTE †

Diazoverbindung	Dicarbonyl-azo-Verbindung	Reaktionsprodukte
Diazomethan	Azodibenzoyl	Oxadiazolin II d <sup>13*</sup> (nicht isomerisierbar).
Diphenyldiazomethan	Azodicarbonsäureester	Oxadiazolin II g, Azomethin-imin III g <sup>10</sup>
Diphenyldiazomethan	Azodibenzoyl	Dibenzoyl-hydraxon I c, <sup>18*</sup>
Diazofluoren	Azodicarbonsäureester	Oxadiazoline, die in Lösung mit der Azomethin-imin-Form im Gleichgewicht stehen. Beim Erwärmen erfolgt Isomerisierung zu den Hydraxon-dicarbonsäureestern II. <sup>9,d</sup>
Diazofluoren	Azodiacetyl	Oxadiazolin II b bzw. Diacetyl-hydraxon I b* (ineinander umwandelbar).
Diazofluoren	Azodibenzoyl	Dibenzoyl-hydraxon I a.*
Diazo ketone	Azodicarbonsäureester	Hydraxon-dicarbonsäureester II. <sup>8, c, 14</sup>
Diazo ketone	Azodibenzoyl	Dibenzoyl-hydraxone I k. <sup>15</sup>
Diazoessigsäureester	Azodicarbonsäureester	Bei Reaktionstemperaturen über 80-100° Bildung der Hydraxon-dicarbonsäureester II, unter 80-100° Bildung der Oxadiazoline III (mit Ausnahme von III (R <sub>4</sub> = CH <sub>2</sub> Ph)† nicht isomerisierbar).
Diazoessigsäureester	Azodibenzoyl	Oxadiazoline II e, <sup>13*</sup> (nicht isomerisierbar).

\* Siehe diese Arbeit

† Eine Isomerisierung gelang uns in diesem Fall nur unter sehr drastischen Bedingungen (Schmelzen bei 180°).<sup>9, c</sup>‡ Zur Umsetzung cyclischer  $\alpha,\alpha'$ -Dicarbonyl-azo-Verbindungen mit Diazoverbindungen.<sup>10, 17, 18</sup> s. Lit. 13, und 17.

höherer Temperatur ausgeführt wird, unmittelbar zu den Diacyl-hydrazonen I, bei niedriger Temperatur dagegen zu den 1,3,4-Oxadiazolinen II, die in einigen Fällen (z.B. wenn  $R_2 = OR_3$ ) mit den entsprechenden Azomethin-iminen III im Gleichgewicht stehen (s. die Übersicht in Tabelle 1). Die in der Literatur diskutierten<sup>6</sup> Diaziridine IV konnten dagegen in keinem Fall nachgewiesen werden. In der vorliegenden Arbeit wurde von uns die Struktur der bei der Umsetzung von Diazofluoren, Diazomethan, Diphenyldiazomethan und Diazoessigsäureester mit Azodibenzoyl sowie von Diazofluoren mit Azodiacetyl entstehenden Produkte untersucht.

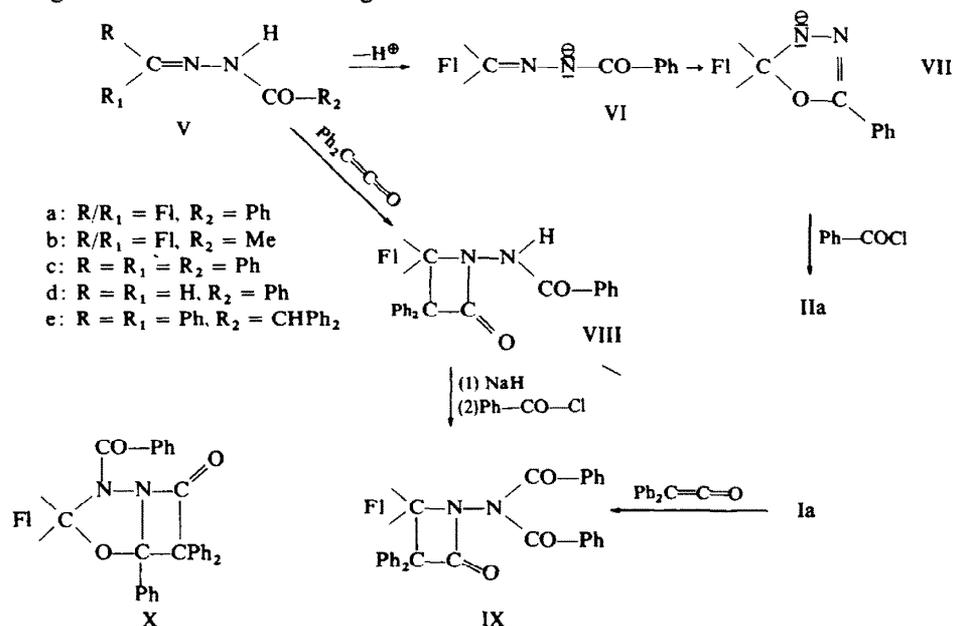
#### Die Umsetzung von Diazofluoren mit Azodibenzoyl

Bei der Umsetzung von Diazofluoren mit Azodibenzoyl erhält man ein Produkt vom Schmp. 179°, für das von Horner und Lingnau<sup>6d</sup> die Diaziridin-Struktur IVa diskutiert worden ist. Ausser dieser müssen noch die Hydrazon- und Oxadiazolin-Struktur Ia bzw. IIa in Betracht gezogen werden.

Um das Vorliegen der Hydrazon-Struktur Ia der Substanz vom Schmp. 179° zu beweisen oder auszuschliessen, haben wir versucht, das Dibenzoyl-hydrazon Ia auf strukturell eindeutigem Wege zu synthetisieren.

Die dafür in Frage kommenden Methoden gehen vom Monoacylhydrizon aus und setzen dieses entweder direkt in Pyridin mit dem Acylchlorid um<sup>7</sup> oder überführen es in das K- bzw. Na-Salz, das dann mit dem Acylchlorid zur Reaktion gebracht wird.<sup>8</sup> Beide Verfahren sind jedoch allein\* nicht absolut sicher strukturbeweisend, da die Möglichkeit in Betracht gezogen werden muss, dass das Anion VI in das Oxadiazolin-Anion VII übergeht, das dann durch Benzoylierung in das Oxadiazolin IIa überführt wird.

Wir haben deshalb versucht, durch Fixierung der C=N-Doppelbindung die Möglichkeit der Isomerisierung von VI zu VII auszuschliessen.<sup>9</sup>



\* In den Fällen, in denen diese Verfahren von uns bisher angewandt worden sind, wurde die Struktur der so dargestellten Diacyl-hydrzone auch noch auf anderem Wege (z.B. IR- und NMR-spektroskopisch) abgesichert.

Dazu wurde das Fluorenon-monobenzoyl-hydrason Va mit Diphenylketen umgesetzt. Wir erhielten das Azetidinon VIII, dessen Struktur das IR-Spektrum beweist (KBr: NH-Bande  $3175\text{ cm}^{-1}$ ; Azetidinon-C=O-Bande  $1770\text{ cm}^{-1}$ ). Setzt man VIII in benzolischer Lösung mit Natriumhydrid um, so bildet sich unter Wasserstoffentwicklung das Na-Salz, das beim Behandeln mit Benzoylchlorid schon bei Raumtemperatur in das Azetidinon IX übergeht.\* Letzteres ist mit einer Substanz identisch, die sich bei der Umsetzung des Produkts vom Schmp.  $179^\circ$  mit Diphenylketen bildet, und für die, ausgehend von der Oxadiazolin-Annahme IIa, auch die bityklische Azetidinon-Struktur X in Betracht gezogen werden muss. Der Syntheseweg  $\text{Va} \rightarrow \text{VIII} \rightarrow \text{IX}$  schliesst jedoch X und damit auch die Oxadiazolin-Struktur IIa aus. Die Umsetzung von Diazofluoren mit Azodibenzoyl führt also zum Dibenzoylhydrason Ia.

Da das Fluorenon-diacetyl-hydrason Ib z.T. in das entsprechende Oxadiazolin IIb isomerisiert werden kann (s.S. 8), haben wir untersucht, ob auch das Fluorenon-dibenzoyl-hydrason Ia eine derartige Isomerisierung zeigt. In Lösung ist das Hydrason Ia völlig stabil; weder Temperatur noch Lösungsmittel hoher DK beeinflussen das IR- oder UV-Spektrum in der an einigen Oxadiazolinen beobachteten Weise.<sup>8d</sup> Erhitzt man es ca. 15 Min. auf seinen Schmp. und schreckt die Schmelze plötzlich auf  $-70^\circ$  ab, so erhält man ein grünelbes Produkt mit einer charakteristischen Bande bei  $1745\text{ cm}^{-1}$  (s. Abb. 1).†

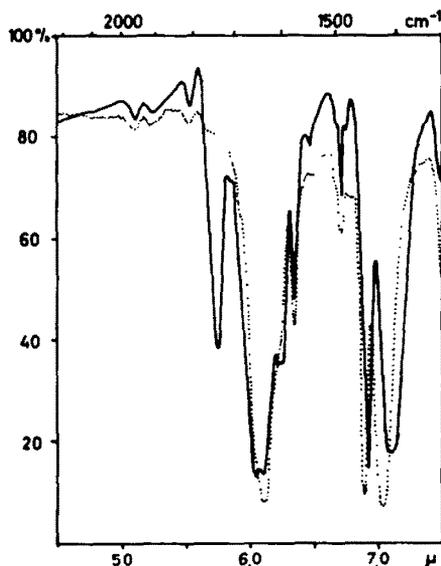


ABB. 1 ..... IR-Spektrum des Fluorenon-dibenzoyl-hydrasons Ia (KBr).  
 ——— IR-Spektrum von Ia nach dem Schmelzen und Abschrecken auf  $-70^\circ$  (KBr).

Bei Raumtemperatur lagert sich das so erhaltene Produkt innerhalb weniger Tage wieder in Ia um, ein Effekt, der beim Aufnehmen in Lösungsmitteln augenblicklich erfolgt.

\* Beim Kochen mit methanolischer Natronlauge geht IX wieder in das Hydrason Ia über.

† Ein analoges Spektrum erhielten wir bei der Untersuchung des Produktes in Nujol.

Die Bande bei  $1745\text{ cm}^{-1}$  lässt das Vorliegen der Azomethin-imin-Form IIIa vermuten.\* Unsere Versuche, IIIa mittels Diphenylketen abzufangen<sup>8d</sup> verliefen jedoch negativ. Beim Versetzen der ca. 20 Min. lang auf  $200^\circ$  erwärmten Schmelze von Ia mit Diphenylketen und weiterem 15-min. Erhitzen konnten wir nur das Azetidinon IX isolieren.

Das Fluorenon-dibenzoyl-hydrazon Ia lässt sich auch durch Umsetzen des Alkali-Salzes und der Ag-Verbindung<sup>1</sup> von Va mit Benzoylchlorid und durch Benzoylierung von Fluorenon-hydrazon in Pyridin darstellen.

Die Bildung von Ia bei der Umsetzung der Ag-Verbindung des Fluorenon-mono-benzoyl-hydrazons mit Benzoylchlorid, die nach Untersuchungen von Stollé und Münch<sup>11</sup> zu 1,3,4-Oxadiazolinen führen soll, veranlasste uns anfangs, für das Umsetzungsprodukt von Azodibenzoyl und Diazofluoren die Oxadiazolin-Struktur IIa in Betracht zu ziehen. Wir konnten jedoch durch detaillierte Struktur-Untersuchung<sup>1</sup> der bei der Stolléschen Reaktion entstehenden Produkte zeigen, dass bei der Acylierung der Ag-Verbindungen von Monoacyl-hydrazonen sowohl Diacylhydrazone also auch 1,3,4-Oxadiazoline gebildet werden.

### Die Umsetzung von Diazofluoren mit Azodiacetyl

Vereinigt man die ätherischen Lösungen von Diazofluoren und Azodiacetyl, so tritt unter stürmischer Stickstoffentwicklung Reaktion ein. Beim Abkühlen scheidet sich eine Substanz vom Schmp.  $147^\circ$  und der erwarteten Zusammensetzung  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$  ab. Ihr IR-Spektrum (KBr) zeigt zwischen  $2000$  und  $1620\text{ cm}^{-1}$  nur eine Bande bei  $1672\text{ cm}^{-1}$ .

Erhitzt man die Substanz über ihren Schmelzpunkt, so lagert sie sich in ein isomeres gelbes Produkt vom Schmp.  $131^\circ$  um, das wir auch durch Umsetzen des K-Salzes von Fluorenon-monoacetyl-hydrazon Vb mit Acetylchlorid in absol. Äther darstellen konnten und dem deshalb die Diacetyl-hydrazon-Struktur Ib zukommt.† In KBr zeigt die Substanz spezifische Banden bei  $1715$  und  $1698\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{N}(\text{COCH}_3)_2$ -Gruppierung) sowie  $1634\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{N}$ ). Der farblosen Verbindung vom Schmp.  $147^\circ$  ist damit die Oxadiazolin-Struktur IIb zuzuordnen.‡ Hier fallen die Banden des  $\text{N}-\text{CO}-\text{CH}_3$ - und  $-\text{O}-\text{C}=\text{N}$ -Systems in einer Bande zusammen.

Bei längerem Stehen an der Luft färbt sich das Oxadiazolin IIb gelb. Mittels des IR-Spektrums lässt sich nachweisen, dass dabei Umlagerung zum Hydrazon Ib erfolgt. Lässt man eine gereinigte Probe des Diacetyl-hydrazons Ib einige Wochen stehen oder lässt eine Lösung in Cyclohexan langsam eindunsten, so erhält man ein Konglomerat von gelben und farblosen Kristallen, die sich manuell auslesen lassen. Die IR-spektroskopische Untersuchung zeigte, dass ein Gemisch von Hydrazon Ib und Oxadiazolin IIb vorliegt. Weiter konnten wir IR-spektroskopisch nachweisen, dass sich beim Erwärmen des Hydrazons Ib in  $\text{CCl}_4$  auf  $+50^\circ$  im Verlauf mehrerer Stunden eine Gleichgewichts-Konzentration an Hydrazon Ib und Oxadiazolin IIb einstellt. Während wir bisher immer nur die Umlagerung eines 1,3,4-Oxadiazolins in das entsprechende Hydrazon nachweisen konnten,<sup>12</sup> ist—wie die obigen Befunde zeigen—auch der umgekehrte Vorgang, die Umlagerung eines Diacyl-hydrazons in das entsprechende 1,3,4-Oxadiazolin möglich. Die Banden des dabei als Zwischen-

\* S. dazu die Bandenlagen von Azomethin-iminen der Struktur III in Lit. 8d, 10 und die Angaben in Fussnote 18.

† Auf den beim Dibenzoyl-hydrazon Ia beschriebenen Stukturbeweis über die Diphenylketen-Addition ist verzichtet worden, da in diesem Fall zwei isomere Produkte erhalten wurden, von denen sich das eine (Schmp.  $147^\circ$ ) in das andere (Schmp.  $131^\circ$ ) umlagern lässt.

‡ Wie wir an anderer Stelle gezeigt haben,<sup>1</sup> entsteht das Oxadiazolin IIb auch bei der Umsetzung der Ag-Verbindung von Vb mit Acetylchlorid.

stoff zu erwartenden Azomethin-imins IIIb konnten jedoch nicht nachgewiesen werden.

*Die Umsetzung von Diphenyldiazomethan, Diazomethan oder Diazoessigsäureester mit Azodibenzoyl*

Bettinetti und Capretti<sup>10</sup> erhielten bei der Umsetzung von Diphenyldiazomethan mit Azodibenzoyl ein zwischen 122 und 127° schmelzendes Produkt, für das sie die Oxadiazolin-Struktur IIc postulierten.

Die Autoren basierten ihre Struktur-Zuordnung auf den Vergleich des UV-Spektrums der Substanz vom Schmp. 122–127° mit dem des Benzaldehyd-benzoylhydrazons und sym. Dibenzoylhydrazins sowie auf die Identität mit einem nach Stollé und Münch<sup>11</sup> aus der Ag-Verbindung des Benzophenon-monobenzoylhydrazons und Benzoylchlorid dargestellten Produkt, für das diese die Oxadiazolin-Struktur IIc angenommen hatten. Wie bereits erwähnt wurde (s. S. 7), führt das von Stollé und Münch beschriebene Verfahren nicht zuverlässig zu 1.3.4-Oxadiazolinen, sondern auch zu Diacyl-hydrazonen.

Wir erhielten bei der Umsetzung von Diphenyldiazomethan mit Azodibenzoyl eine konstant bei 129° schmelzende Verbindung. Bereits der Vergleich ihres IR-Spektrums mit dem des in seiner Struktur gesicherten Dibenzoyl-hydrazons Ia zeigt eine gute Übereinstimmung der Bandenlagen (Abb. 2); ein Befund, der auf analoge Bindungsverhältnisse hinweist und damit gegen die Oxadiazolin-Struktur IIc spricht.

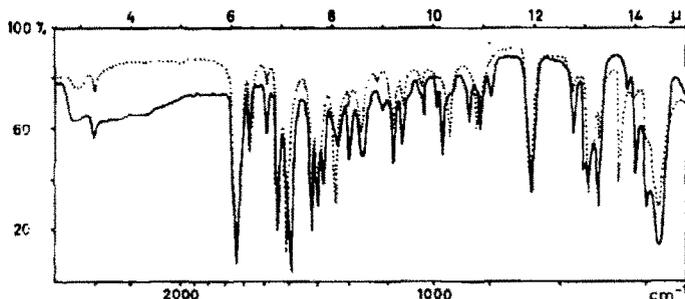
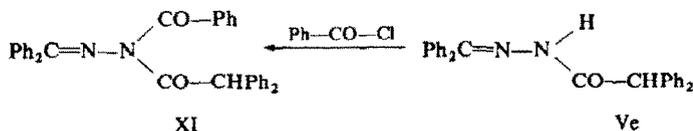


ABB 2 IR-Spektren der Dibenzoyl-hydrazone Ia (.....) und Ic (—), beide in KBr.

Weiter konnten wir die Substanz auch durch Umsetzen von Benzophenon-hydrazon mit Benzoylchlorid in Pyridin erhalten. Es ist deshalb anzunehmen, dass ihr die Dibenzoyl-hydrazon-Struktur Ic zugeordnet werden muss.

Unsere Versuche, die Hydrazon-Struktur Ic auf dem gleichen Wege wie beim Fluorenon-dibenzoyl-hydrazon Ia zu beweisen, verliefen negativ. Beim Stehen bei Raumtemperatur oder bei schwachem Erwärmen erfolgt keine Addition von Diphenylketen an Benzophenon-monobenzoyl-hydrazon Vc. Erhitzt man die Komponenten in xylolischer Lösung auf 100°, so entsteht das Hydrazon XI. Seine Struktur beweisen das IR-Spektrum (keine NH-Bande, Fehlen der spezifischen Azetidion-C=O -Bande) und die Synthese durch Umsetzen von Ve mit Benzoylchlorid in Pyridin.



Die Anwendung der NMR-Spektroskopie<sup>13,8c</sup> zur Untersuchung der Struktur der bei der Umsetzung von Diazofluoren oder Diphenyldiazomethan mit Azodibenzoyl entstehenden Produkte scheiterte sowohl an der schlechten Löslichkeit dieser Verbindungen in den für die NMR-Spektroskopie geeigneten Lösungsmitteln als auch daran, dass wegen der Häufung der Aromaten-Signale eine zuverlässige Auswertung nicht möglich war.

Die UV-Spektren, die von Breslow *et al.*<sup>13</sup> sowie Bettinetti und Capretti<sup>10</sup> zur Struktur-Zuordnung herangezogen worden sind, erlauben bei den Umsetzungsprodukten des Azodibenzoyls keine sichere Unterscheidung zwischen der Oxadiazolin- und der Dibenzoyl-hydrason-Struktur. So fanden wir in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> für das Oxadiazolin IIf und das Dibenzoyl-hydrason Ia folgende Banden-Maxima ( $m\mu$ ,  $\epsilon_{\text{mol}}$ ): Ia 280 (21.100), 291 (21.500), 304 (16.200); IIf 304 (15.500).

Die Umsetzung von Diazomethan mit Azodibenzoyl ist zuerst von Breslow *et al.*<sup>13</sup> untersucht worden. Sie erhielten ein Produkt vom Schmp. 69–71°, dem auf Grund der NMR-spektroskopischen Untersuchungen die Oxadiazolin-Struktur IId zukommt.

Das IR-Spektrum der Substanz zeigt in Lösung und in KBr nur eine Bande (KBr: 1612 cm<sup>-1</sup>). Versuche, das Oxadiazolin in das entsprechende Hydrason Id umzulagern, verliefen negativ. Beim Kochen in xylolischer Lösung (auch bei Diphenylketen-Zusatz) erhielten wir ein Reaktionsgemisch, aus dem nur sym. Dibenzoyl-hydrazin isoliert werden konnte.

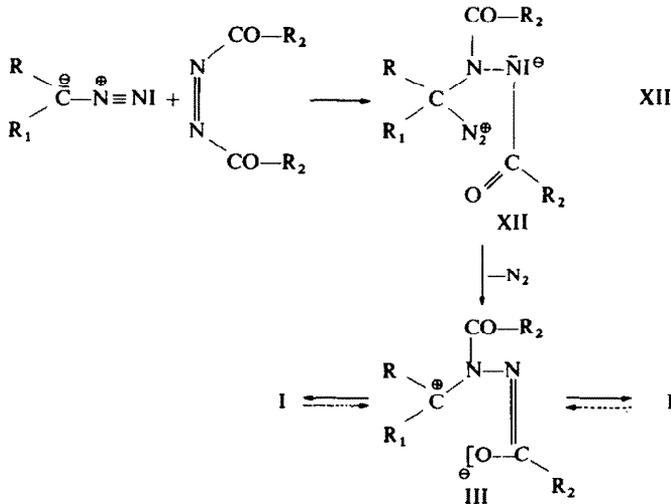
Gleichfalls negativ verliefen Versuche, das Dibenzoyl-hydrason Id über das Formaldehyd-monobenzoyl-hydrason Vd darzustellen. Wir erhielten sowohl bei der Umsetzung von Vd mit Benzoylchlorid in Pyridin als auch bei der Überführung von Vd in das Na- bzw. K-Salz und Behandeln mit Benzoylchlorid ausschliesslich sym. Dibenzoylhydrazin.

Diazoessigsäure-äthylester und Azodibenzoyl liefern das Oxadiazolin IIf, dessen Struktur von Breslow *et al.*<sup>13</sup> vor allem NMR-spektroskopisch abgesichert wurde. Aus Diazoessigsäure-methylester und Azodibenzoyl erhielten wir das Oxadiazolin IIf, dessen Struktur sich aus dem NMR-Spektrum [3-Protonen-Singulett bei  $\tau = 6.15$  (Me—O—CO—), CH-Singulett bei  $\tau = 3.58$ , 6-Protonen-Multiplett um  $\tau = 2.5$  (*m*- und *p*-Protonen der Phenylkerne) sowie 2-Protonen-Multipletts um  $\tau = 1.8$  und  $\tau = 2.1$  (*o*-Protonen in ungleich gebundenen Phenylkernen)] ergibt.

#### *Übersicht über das Verhalten von Diazoverbindungen bei der Umsetzung mit $\alpha,\alpha'$ -Dicarbonyl-azo-Verbindungen*

Wie hier und an anderer Stelle gezeigt worden ist, gibt die Umsetzung von Diazoverbindungen mit  $\alpha,\alpha'$ -Dicarbonyl-azo-Verbindungen in Abhängigkeit von der Natur der Reaktionspartner und den Reaktionsbedingungen unterschiedliche Reaktionsprodukte. Der primäre Schritt der Reaktion ist der elektrophile Angriff der Dicarbonyl-azo-Verbindung an der Diazoverbindung, der über die Diazonium-Verbindung XII zum Azomethin-imin III führt,<sup>16</sup> das von uns in einigen Fällen spektroskopisch und chemisch nachgewiesen werden konnte.<sup>8d,\*,18</sup> Der weitere Reaktionsablauf ist von der Natur des Azomethin-imins und den Reaktionsbedingungen abhängig. Eine zuverlässige theoretische Deutung, warum die Umsetzung

\* G. F. Bettinetti und L. Capretti<sup>10</sup> beschreiben die Bildung eines Reaktionsproduktes, das in CCl<sub>4</sub> folgende Banden zeigt: 1773, 1733, 1709 und 1672 cm<sup>-1</sup>. Sie diskutieren das Vorliegen des Azomethin-imins IIIg. Da die Banden recht genau mit den von uns bei der Gleichgewichtseinstellung Oxadiazolin IIf/Azomethin-imin IIIh (mit R<sub>4</sub> = Et) beobachteten Banden (1783, 1745, 1715 und 1672 cm<sup>-1</sup>)<sup>8d</sup> übereinstimmen, darf angenommen werden, dass auch hier Oxadiazolin IIf (1709, 1672 cm<sup>-1</sup>) und Azomethin-imin IIIg (1773 und 1733 cm<sup>-1</sup>) nebeneinander vorliegen.



in einigen Fällen *nur* zu den Oxadiazolinen II, in anderen *nur* zu den Diacyl- bzw. Dicarboxy-hydrazonen I und manchmal zu ineinander umwandelbaren Oxadiazolinen bzw. Hydrazonen führt, kann aufgrund des zur Zeit vorliegenden experimentellen Materials nicht gegeben werden. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die bei der Umsetzung von Diazoverbindungen mit  $\alpha,\alpha'$ -Dicarbonyl-azo-Verbindungen entstehenden Produkte.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

##### Fluorenon-dibenzoyl-hydrazon Ia

(a) Aus dem Na-Salz des Fluorenon-monobenzoyl-hydravons Va. Zu einer Lösung von 0.89 g (3.0 mMol) Fluorenon-monobenzoyl-hydrazon<sup>19a</sup> Va. in 20 ml absol. Benzol werden vorsichtig 3.0 mMol Natriumhydrid (0.36 g einer 20%igen NaH-Weißölsuspension) gegeben. Es tritt sofort Wasserstoffentwicklung ein, die nach kurzem Erwärmen auf ca. 50° beendet ist. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit 0.42 g (3.0 mMol) Benzoylchlorid versetzt, nach einer Stde. vom ausgefallenen NaCl abfiltriert und das Dibenzoyl-hydrazon Ia durch Zugabe von Petroläther (50–70°) ausgefällt. Ausb. 71% d. Th.; Schmp. 179° (Äthanol). Nach Mischschmp. und IR-Spektrum mit dem bei der Umsetzung von Diazofluoren mit Azodibenzoyl entstehenden Produkt<sup>6d</sup> identisch.

(b) Aus der Ag-Verbindung des Fluorenon-monobenzoyl-hydravons Va. 4.04 g (10 mMol) der Ag-Verbindung<sup>19a</sup> von Va werden mit 1.2 g (8.5 mMol) Benzoylchlorid in 50 ml absol. Äther 12 Stdn. geschüttelt. Danach wird filtriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Ausb. 39% d. Th.

(c) Aus Fluorenon-hydrazon. 0.58 g (3.0 mMol) Fluorenon-hydrazon werden in 4 ml Pyridin gelöst und unter Eiskühlung tropfenweise mit 0.84 g (6.0 mMol) Benzoylchlorid versetzt. Die Lösung wird ca. 3 Stdn. bei Raumtemperatur stehen gelassen und langsam in 25 ml 2n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gegossen. Reinigung des sich abscheidenden Dibenzoyl-hydravons Ia durch Umkrist. aus Äthanol. Ausb. 79% d. Th.

##### Azetidinon IX

(a) Durch Umsetzen des Azetidinons VIII mit Benzoylchlorid. Zu einer Lösung von 0.49 g (1.0 mMol) des Azetidinons VIII<sup>19a</sup> in 30 ml absol. Benzol werden (1.0 mMol) Natriumhydrid (0.12 g einer 20%igen NaH-Weißölsuspension) gegeben. Beim vorsichtigen Erwärmen auf ca. 40° setzt die Reaktion unter Wasserstoffentwicklung ein. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und tropfenweise mit 0.14 g (1.0 mMol) Benzoylchlorid versetzt. Das sich dabei abscheidende NaCl wird nach 1 Stde. abfiltriert, die Lösung auf 10–15 ml eingengt und das Azetidinon IX durch Versetzen mit Petroläther (50–70°) ausgefällt. Reinigung durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Äthanol; farblose Nadeln. Ausb. 71% d. Th.; Schmp. 197° (Äthanol).

(b) Durch Diphenylketen-Addition an das Dibenzoyl-hydrazon Ia. 0.40 g (1.0 mMol) Dibenzoyl-

hydrazon Ia werden zu 0.19 g (1.0 mMol) Diphenylketen gegeben. Unter leichter Selbsterwärmung bildet sich eine rotbraune Lösung, aus der sich bei Zugabe von Äther das Azetidinon IX ausscheidet. Umkrist. aus Äthanol. Ausb. 66% d. Th.; Schmp. 190–191°. ( $C_{11}H_{12}N_2O_3$  (596.7) Ber: C, 82.52; H, 4.73; N, 4.70. Gef: C, 82.35; H, 4.64; N, 4.74%.)

#### 2-Methyl-4-acetyl-5-diphenyl-oxadiazolin-(1,3,4) IIb

Eine aus 3.15 g Diacetylhydrazin-Quecksilber gewonnene ätherische Lösung von Azodiacetyl<sup>19b</sup> wird mit 1.54 g (8.0 mMol) Diazofluoren 4 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluss gerührt. Das Oxadiazolin IIb scheidet sich in farblosen Kristallen ab. Umkrist. aus Äther. Ausb. 55% d. Th. (bezogen auf Diazofluoren); Schmp. 147°. ( $C_{17}H_{14}N_2O_2$  (278.3) Ber: C, 73.36; H, 5.08; N, 10.08. Gef: C, 73.44; H, 5.04; N, 9.86%.)

#### Fluorenon-diacetyl-hydrazon Ib

(a) Aus dem K-Salz des Vb. 4.72 g (20 mMol) Fluorenon-monoacetyl-hydrazon<sup>19a</sup> gelöst in 200 ml absol. Toluol, werden mit 0.78 g (20 mMol) metall. Kalium 2 Stdn. unter Rückfluss gekocht. Das sich abscheidende Kalium-Salz von Vb wird abfiltriert, kurz mit Benzol gewaschen und in eine Lösung von 1.48 g (19 mMol) Acetylchlorid in 50 ml absol. Benzol eingetragen. Nach 1 stdg. Rühren bei 80° wird filtriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Ib verbleibt als gelbes Öl, das bei Zugabe von Petroläther (50–70°) zu gelben Kristallen erstarrt. Umkrist. aus Benzol. Ausb. 73% d. Th.; Schmp. 131°. ( $C_{17}H_{14}N_2O_2$  (278.3) Ber: C, 73.36; H, 5.08; N, 10.08. Gef: C, 73.34; H, 5.07; N, 9.94%.)

(b) Durch Isomerisierung des Oxadiazolins IIb. 0.55 g (20 mMol) des Oxadiazolins IIb werden 15 Min. im Ölbad auf 160° erhitzt. Die gelbe Schmelze wird nach dem Abkühlen in wenig heissem Alkohol gelöst, aus dem sich Ib ausscheidet.

#### Benzophenon-dibenzoyl-hydrazon Ic aus Benzophenon-hydrazon

Zu 0.78 g (4.0 mMol) Benzophenon-hydrazon, gelöst in 6 ml Pyridin, werden unter Eiskühlung 1.12 g (8.0 mMol) Benzoylchlorid getropft. Die Mischung wird 4 Stdn. bei Raumtemperatur stehen gelassen und anschliessend in 40 ml 2n  $H_2SO_4$  gegossen. Das Dibenzoyl-hydrazon Ic fällt als gelbes Öl aus, das nach kurzem Reiben mit dem Glasstab erstarrt. Reinigung durch mehrmaliges Umkrist. aus Äthanol/Wasser; farblose Nadeln. Ausb. 87% d. Th.; Schmp. 129° (Äthanol/Wasser). Nach Mischschmp. und IR-Spektrum mit einer nach Lit. 13 dargestellten Vergleichsprobe identisch.

#### Benzophenon-benzoyl-diphenylacetyl-hydrazon XI

(a) Aus Benzophenon-monobenzoyl-hydrazon und Diphenylketen. Eine Lösung von 0.30 g (1.0 mMol) Benzophenon-monobenzoyl-hydrazon Vc und 0.19 g (1.0 mMol) Diphenylketen in 20 ml absol. Xylol wird 3 Stdn. lang auf ca. 100° erwärmt. Danach wird das Xylol i. Vak. abgezogen und das verbleibende gelbe Öl durch Anreiben mit einigen Tropfen Methanol zur Kristallisation gebracht. Reinigung durch mehrmaliges Umkristallisieren aus n-Propanol. Ausb. 75% d. Th.; Schmp. 172–173°. ( $C_{34}H_{26}N_2O_2$  (494.6) Ber: C, 82.56; H, 5.29; N, 5.66. Gef: C, 82.23; H, 5.29; N, 5.54%.)

(b) Aus Benzophenon-monodiphenylacetyl-hydrazon und Benzoylchlorid. 0.39 g (1.0 mMol) Benzophenon-monodiphenylacetyl-hydrazon<sup>19c</sup> werden in 5 ml Pyridin gelöst und unter Eiskühlung mit 0.14 g (1.0 mMol) Benzoylchlorid versetzt. Die Mischung wird ca. 2 Stdn. auf 60–65° erwärmt und anschliessend unter Eiskühlung in 30 ml 2n  $H_2SO_4$  gegossen. Das Hydrazon XI fällt als Öl aus, das nach kurzem Reiben mit dem Glasstab erstarrt. Umkrist. aus n-Propanol. Ausb. 82% d. Th.

Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie für die freundliche Gewährung von Forschungsbeihilfen.

### LITERATUR

- <sup>1</sup> VI. Mitteilung: E. Fahr, K. Döppert und K. Königsdorfer, *Tetrahedron* **23**, 1379 (1967).
- <sup>2</sup> Teil der Dissertation, Univ. Würzburg 1965.
- <sup>3</sup> Teil der Dissertation, Univ. Würzburg 1965.
- <sup>4</sup> Teil der Dissertation, Univ. Würzburg 1961.
- <sup>5</sup> S. dazu die Übersicht bei E. Fahr und H. Lind, *Angew. Chem.* **78**, 376 (1966).

- <sup>6 a</sup> E. Müller, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **47**, 3001 (1914);  
<sup>b</sup> H. Staudinger und A. Gaule, *Ibid.* **49**, 1961 (1916);  
<sup>c</sup> O. Diels und H. König, *Ibid.* **71**, 1179 (1938);  
<sup>d</sup> L. Horner und E. Lingnau, *Liebigs Ann.* **591**, 21 (1955).
- <sup>7</sup> S. Takagi und A. Sugii, *Yakugaku Zasshi* **79**, 103 (1959); *Chem. Abstr.* **53**, 10086 (1959).
- <sup>8 a</sup> E. Fahr, *Liebigs Ann.* **638**, 1 (1960), u. zw. S. 18;  
<sup>b</sup> E. Fahr und F. Scheckenbach, *Ibid.* **655**, 86 (1962);  
<sup>c</sup> E. Fahr, K. Königsdorfer und F. Scheckenbach, *Ibid.* **690**, 138 (1965);  
<sup>d</sup> E. Fahr, K. Döppert und F. Scheckenbach, *Ibid.* **695**, 136 (1966).
- <sup>9</sup> S. dazu Lit. 1.
- <sup>10</sup> G. F. Bettinetti und L. Capretti, *Gazz. Chim. Ital.* **95**, 33 (1965).
- <sup>11</sup> R. Stollé, *J. Prakt. Chem.* **68**, 417 (1903); R. Stollé und E. Münch, *Ibid.* **70**, 393 (1904).
- <sup>12</sup> S. dazu Lit. 8 und 5.
- <sup>13</sup> R. Breslow, C. Yaroslavsky und S. Yaroslavsky, *Chem. & Ind.* 1961 (1961).
- <sup>14</sup> E. Fahr und F. Scheckenbach, *Liebigs Ann.* **655**, 86 (1962).
- <sup>15</sup> E. Fahr und K. Königsdorfer, *Tetrahedron Letters* 1873 (1966).
- <sup>16</sup> S. dazu die kinetischen Messungen von E. Fahr, K. H. Keil, H. Lind und F. Scheckenbach; *Z. Naturforsch.* **20b**, 526 (1965).
- <sup>17</sup> P. Flemming, Dissertation, Würzburg 1967.
- <sup>18</sup> G. F. Bettinetti und P. Grünanger, *Tetrahedron Letters* 2553 (1965).
- <sup>19</sup> Zur Darstellung siehe:  
<sup>a</sup> Lit. 1;  
<sup>b</sup> H. H. Inhoffen, H. Pommer und F. Bohlmann, *Chem. Ber.* **81**, 507 (1948);  
<sup>c</sup> H. Staudinger und L. Hammet, *Helv. Chim. Acta* **4**, 227 (1921).